



#53

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C10G 65/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/52993 (43) Date de publication internationale: 21 octobre 1999 (21.10.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00817 (22) Date de dépôt international: 9 avril 1999 (09.04.99)		(74) Mandataire: ANDREEFF, François; Institute Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).	
(30) Données relatives à la priorité: 98/04605 9 avril 1998 (09.04.98) FR		(81) Etats désignés: BR, IN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).		Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUSSILLOUS, Marcel [FR/FR]; 110, avenue du Général Leclerc, F-38200 Vienne (FR). BILLON, Alain [FR/FR]; 24, boulevard d'Angleterre, F-78110 Le Vésinet (FR). BRIOT, Patrick [FR/FR]; Chemin de la Marolière, F-38260 Pommier de Beaurepaire (FR). GUERET, Christophe [FR/FR]; 43, grande rue de la Plaine, F-69560 Saint Romain en Gal (FR). KASZTELAN, Slavik [FR/FR]; 27, rue Queneau, F-92500 Rueil Malmaison (FR). MARCHAL, Nathalie [FR/FR]; 15, allée des Carolingiens, F-69230 Saint Genis Laval (FR). MARION, Pierre [FR/FR]; 15D, allée d'Honneur, F-92330 Sceaux (FR).			
(54) Title: METHOD FOR IMPROVING A GAS OIL FRACTION CETANE INDEX (54) Titre: PROCEDE D'AMELIORATION DE L'INDICE DE CETANE D'UNE COUPE GASOIL			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns a method for transforming a gas oil fraction derived from a conversion process or an aromatic crude, thereby improving said fraction cetane index. Said method comprises at least a hydrogenation step wherein said gas oil fraction is passed, in the presence of hydrogen, on a catalyst comprising an amorphous mineral support, at least a group VIB metal compound, at least a group VIII non-noble metal compound and at least phosphorus or a phosphorus compound; said method comprises a subsequent hydrocracking step wherein the hydrogenated load is passed, in the presence of hydrogen, on a catalyst comprising at least a group VIB metal compound and at least a group VIII non-noble metal compound.</p>			
(57) Abrégé			
<p>Procédé de transformation d'une coupe gazole issue d'un procédé de conversion ou d'un brut aromatique, le but de ce procédé étant d'améliorer l'indice de cétane de ladite coupe. Ce procédé comprend au moins une étape d'hydrogénéation dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support minéral amorphe, au moins un composé de métal du groupe VIB, au moins un composé de métal non noble du groupe VIII et au moins du phosphore ou un composé du phosphore, ce procédé comprend ensuite une étape d'hydrocracquage dans laquelle on fait passer la charge hydrogénée, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support acide, au moins un composé de métal du groupe VIB et au moins un composé de métal non noble du groupe VIII.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettone	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE D'AMELIORATION DE L'INDICE DE CETANE D'UNE COUPE GASOIL

5 La présente invention concerne le domaine des carburants pour moteurs à combustion interne. Elle concerne plus particulièrement la fabrication d'un carburant pour moteur à allumage par compression et le carburant ainsi obtenu.

Actuellement les coupes gazoles, qu'elles proviennent de la distillation directe d'un pétrole brut ou qu'elles soient issues d'un procédé de conversion tel qu'un craquage

10 catalytique, contiennent encore des quantités non négligeables de composés aromatiques, de composés azotés et de composés soufrés. Dans le cadre législatif actuel de la majorité des pays industrialisés, le carburant utilisable dans les moteurs doit contenir une quantité de soufre inférieure à 500 parties par million en poids (ppm). Dans la grande majorité de ces pays il n'y a pas pour l'instant de normes imposant une teneur

15 maximale en composés aromatiques et en azote. On constate cependant que plusieurs pays ou états, à l'instar de la Suède et de la Californie, envisagent de limiter la teneur en composés aromatiques à une valeur inférieure à 20 % en poids, voire même inférieure à 10 % et certains experts pensent même que cette teneur pourrait être limitée à 5 %. En Suède en particulier certaines classes de carburant diesel doivent déjà

20 répondre à des spécifications très sévères. C'est ainsi que dans ce pays le carburant diesel de classe II ne doit pas contenir plus de 50 ppm de soufre et plus de 10 % en poids de composés aromatiques et celui de classe I ne doit pas contenir plus de 10 ppm de soufre et de 5 % en poids de composés aromatiques. Actuellement en Suède le carburant diesel de classe III doit contenir moins de 500 ppm de soufre et moins de 25%

25 en poids de composés aromatiques. Des limites similaires sont également à respecter pour la vente de ce type de carburant en Californie.

Pendant ce temps les motoristes de plusieurs pays font pression pour que les législations obligent les pétroliers à produire et à vendre un carburant dont l'indice de

30 cétane a une valeur minimum et qui doit avoir une qualité de plus en plus élevée. Actuellement la législation européenne exige un indice de cétane minimum de 49 qui passera à 51 dès l'an 2000 et même vraisemblablement d'au moins 53 et plus vraisemblablement compris entre 55 et 70.

Par ailleurs, les mêmes spécifications européennes prévoient un renforcement des spécifications concernant la densité, le point 95 %, le soufre et les polyaromatiques.

De nombreux spécialistes envisagent sérieusement la possibilité d'avoir dans le futur 5 une norme imposant une teneur en azote inférieure par exemple à environ 200 ppm et même certainement inférieure à 100 ppm en poids. En effet une faible teneur en azote permet d'obtenir une meilleure stabilité des produits et sera généralement recherchée aussi bien par le vendeur du produit que par le fabriquant.

10 Il est donc nécessaire de mettre au point un procédé fiable et efficace permettant d'obtenir un produit ayant des caractéristiques améliorées aussi bien en ce qui concerne l'indice de cétane que les teneurs en composés aromatiques, en soufre et en azote. Ces coupes gazoles proviennent soit de distillation directe de brut, soit de craquage catalytique : c'est-à-dire des coupes de distillats légers (initiales anglo-saxonnes LCO 15 pour Light Cycle Oil), des coupes de fractions lourdes (initiales anglo-saxonnes HCO pour Heavy Cycle Oil), soit d'un autre procédé de conversion (cokéfaction, viscoréduction, hydroconversion de résidu etc.) ou encore de gazoles issus de distillation de pétrole brut aromatique ou naphténoaromatique de type Hamaca, Zuata, El Pao. Il est particulièrement important de produire un effluent directement et 20 intégralement valorisable en tant que coupe carburant de très haute qualité.

Les procédés classiques permettent l'amélioration de l'indice de cétane dans une mesure qui satisfait aux spécifications actuelles d'indice de cétane pour la plupart des charges. Cependant, dans le cas des coupes gazoles provenant d'un procédé de 25 conversion de type craquage catalytique ou dans le cas de spécifications particulièrement sévères, cette augmentation atteint une limite qui ne peut être dépassée par les enchaînements classiques de procédés.

En outre, un avantage bien connu de ces catalyseurs est qu'une durée prolongée d'utilisation est possible sans qu'une désactivation soit à noter.

30

L'art antérieur révèle des procédés d'hydrogénéation de coupes pétrolières particulièrement riches en composés aromatiques qui utilisent un catalyseur, par exemple le brevet US 5037532 ou la publication "Proceeding of the 14th World Petroleum Congress, 1994, p.19-26" décrivent des procédés qui conduisent à l'obtention

de coupes hydrocarbonées, une augmentation de l'indice de cétane est obtenue par une hydrogénéation poussée des composés aromatiques.

On a maintenant cherché à obtenir des carburants qui présentent un indice de cétane du même ordre que ceux obtenus par les procédés classiques d'hydrogénéation ou supérieur mais sans avoir recours à une hydrogénéation trop poussée.

La présente invention se démarque de l'art antérieur par le fait qu'elle combine un hydrocraquage à une hydrogénéation.

Une telle combinaison a déjà été décrite pour le traitement de charges lourdes, par exemple dans le brevet FR-A-2 600 669.

Dans ce brevet, la charge traitée contient au moins 50 % pds de constituants bouillant au-dessus de 375°C et le but du procédé est de convertir au moins 70% vol. de ces constituants lourds en constituants à points d'ébullition inférieurs à 375°C.

A l'issue du procédé, il est obtenu au moins une coupe à points d'ébullition inférieurs à 375°C (essence, gazole) et une coupe lourde à point d'ébullition d'au moins 375°C qui peut être recyclée pour améliorer la conversion. Les composés légers sont évidemment séparés (H₂ résiduel, C₁-C₄, H₂S, NH₃....)

Ainsi ce procédé comportant une étape d'hydrotraitemen suivie d'une étape d'hydrocraquage sur catalyseur zéolitique convertit une coupe lourde en gazole (250-375°C) et essence (150-250°C) avec le rendement le plus élevé possible.

Par rapport à l'utilisation antérieure d'hydrogénéation pour traiter les coupes gazoles, le déposant a pu constater que grâce au procédé selon l'invention combinant hydrogénéation et hydrocraquage, on s'affranchit des limites classiques de cétane rencontrées dans les procédés classiques d'hydrogénéation et on peut réduire de façon plus importante le point 95 % ASTM (ce point correspond au point d'ébullition de 95 % de la coupe).

Plus précisément l'invention concerne un procédé de conversion d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé, désulfuré et possédant de bonnes qualités à froid, ce procédé comprenant les étapes suivantes :

a) au moins une première étape dite d'hydrogénéation dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support

- minéral amorphe, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments (Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, 1995-1996) en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal non noble
- 5 du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et
- 10 b) au moins une deuxième étape dite d'hydrocraquage dans laquelle on fait passer le produit hydrogéné issu de la première étape, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support minéral en partie zéolithique, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ
- 15 0,5 à 40% et au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%, l'effluent d'hydrocraquage étant soumis à une séparation des composés légers.
- 20 Ce procédé en deux étapes comprend essentiellement une hydrogénéation importante ou ménagée des composés aromatiques -selon la teneur en composés aromatiques que l'on veut obtenir dans le produit final-, puis un hydrocraquage destiné à ouvrir les naphtènes produits dans la première étape de manière à former des paraffines. Ces charges sont traitées à l'hydrogène en présence de catalyseurs, ce traitement
- 25 permet d'hydrogénier les composés aromatiques présents dans la charge, il permet aussi d'effectuer simultanément une hydrodésulphuration et une hydrodéazotation. Selon le procédé de la présente invention, les conditions opératoires de l'hydrogénéation (ou hydrotraitemen)t sont les suivantes : la vitesse spatiale (V.V.H.) est comprise entre
- 30 0,1 et 30 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et par heure et de préférence compris entre 0,2 et 10 ; la température d'entrée dans le réacteur est comprise entre 250 et 450°C et de préférence comprise entre 320 et 400°C ; la pression au réacteur est comprise entre 0,5 et 20 MPa et de préférence comprise entre 4 et 15 MPa ; le recyclage d'hydrogène pur est compris entre 100 et 2 500 Nm³/m³ de charge et de préférence entre 200 et 2100 Nm³/m³, et encore plus avantageusement inférieur

à 2000 Nm³/m³. La consommation en hydrogène dans le procédé peut aller jusqu'à environ 5 % pds de la charge (0,5-4,5 % en général).

- Le catalyseur d'hydrogénéation comprend, sur un support minéral amorphe, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments tel que le molybdène ou le tungstène, en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini comprise entre 0,5 et 40% et de préférence entre 2 à 30 %, au moins un métal ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique tel que le nickel, le cobalt ou le fer en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini compris entre 0,01 et 30% et de préférence comprise entre 0,1 et 10%, du phosphore ou au moins un composé de phosphore en une quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support comprise entre 0,001 et 20 %. Le catalyseur peut aussi contenir du bore ou au moins un composé du bore en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support comprise entre 0,001 et 10 %. Le support minéral amorphe sera par exemple de l'alumine ou de la silice-alumine. Selon une forme particulière de l'invention, on utilisera de l'alumine gamma cubique qui présente de préférence une surface spécifique d'environ 50 à 500 m²/g .
- Le catalyseur d'hydrogénéation utilisé dans la présente invention est de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.
- Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré ou d'un précurseur d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.
- Par "précurseur d'hydrogène sulfuré" au sens de la présente description, on entend tout composé susceptible de réagir, dans les conditions opératoires de la réaction pour donner de l'hydrogène sulfuré.

Les produits hydrogénés provenant de la première étape peuvent subir ou non un traitement choisi dans le groupe formé par les séparations gaz-liquide et les distillations. La phase liquide subit ensuite un hydrocraquage selon l'étape b) de la présente invention.

5

Selon le procédé de la présente invention, les conditions opératoires de l'hydrocraquage sont les suivantes : la vitesse spatiale (V.V.H.) est d'environ 0,1 à 30 volumes de charge liquide par volume de catalyseur et par heure et de préférence comprise entre 0,2 et 10, la température d'entrée dans le réacteur est comprise entre 250 à 450°C et de 10 préférence entre 300 et 400°C ; la pression au réacteur est comprise entre 0,5 et 20 MPa et de préférence entre 4 et 15 MPa et de manière encore plus préférée entre 7 et 15 MPa ; le recyclage d'hydrogène pur est comprise entre 100 à 2200 Nm³/m³ de charge. Dans ces conditions, la conversion est réglée en fonction de l'indice de cétane et des autres propriétés (densité, T95...) à obtenir. La conversion totale (hydrocraquage 15 b) + celle obtenue lors de l'étape d'hydrogénéation a)) peut être supérieure à 50 % ou inférieure à 50 % (5-50 % par exemple) selon la coupe à traiter.

Le catalyseur de la deuxième étape comprend généralement au moins une zéolithe, au moins un support et au moins une fonction hydro-déshydrogénante.

20 Une zéolithe acide est particulièrement avantageuse dans ce type de réalisation, on utilisera par exemple une zéolithe de type faujasite, et de préférence une zéolithe Y. La teneur pondérale en zéolithe est comprise entre 0,5 et 80% et de préférence entre 3 et 50% par rapport au catalyseur fini. Avantageusement, on utilisera une zéolithe Y de paramètre cristallin $24,14 \times 10^{-10}$ m à $24,55 \times 10^{-10}$ m.

25

La fonction hydro-déshydrogénante du catalyseur peut être avantageusement assurée par une combinaison de métaux : aussi, le catalyseur contient au moins un oxyde ou un sulfure de métal du groupe VIB tel que le molybdène ou le tungstène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini comprise entre 0,5 à 30 40% et au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII tel que le nickel, le cobalt ou le fer en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini comprise entre 0,01 et 20% et de façon préférée entre 0,1 et 10%. Ces métaux sont déposés sur un support choisi dans le groupe formé par l'alumine, la silice, la silice-alumine, l'oxyde de bore, la magnésie, la silice-magnésie, le

zircone, l'oxyde de titane, l'argile, seuls ou en mélanges, ce support représentant le complément à 100% des autres constituants du catalyseur. Le catalyseur d'hydrocraquage utilisé dans la présente invention est de préférence soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfures avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'Homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

Une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer le catalyseur en présence d'hydrogène sulfuré ou d'un précurseur d'hydrogène sulfuré à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Selon le brevet US-5525209, une zéolithe acide HY particulièrement avantageuse est caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 8 et 70 et de manière préférée entre 12 et 40 ; une teneur en sodium inférieure à 0,15% poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin "a" de la maille élémentaire compris entre $24,55 \times 10^{-10}$ m et $24,24 \times 10^{-10}$ m et de manière préférée entre $24,38 \times 10^{-10}$ m et $24,26 \times 10^{-10}$ m ; une capacité CNa de reprise en ions sodium, exprimée en gramme de Na par 100 grammes de zéolithe modifiée, neutralisée puis calcinée, supérieure à 0,85 ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $550 \text{ m}^2/\text{g}$, une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C pour une pression partielle de 2,6 torrs (34,6 MPa), supérieure à environ 6%, une répartition poreuse comprenant entre 1 et 20% et de préférence entre 3 et 15% du volume poreux contenu dans des pores de diamètre situé entre 20×10^{-10} m et 80×10^{-10} m, le reste du volume poreux étant en majeure partie contenu dans les pores de diamètre inférieur à 20×10^{-10} m.

Généralement la zéolithe Y-Na à partir de laquelle on prépare la zéolithe HY possède un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre environ 4 et 6 ; il conviendra au préalable d'en abaisser la teneur en sodium (poids) à une valeur de l'ordre de 1 à 3 % et de préférence à moins de 2,5% ; la zéolithe Y-Na possède en outre généralement une surface spécifique comprise entre $750 \text{ m}^2/\text{g}$ et $950 \text{ m}^2/\text{g}$ environ

Plusieurs variantes de préparations existent qui font généralement suivre le traitement hydrothermique de la zéolithe par un traitement acide.

L'effluent obtenu à l'issue de l'hydrocraquage est évidemment fractionné pour séparer les produits légers (craqués), c'est-à-dire les produits bouillant au-dessous de 150 °C en général, voire au-dessous de 180 °C ou autre température choisie par le raffineur. On obtient ainsi au moins une coupe gazole 150°C+ voire 180°C+. Si les charges 5 contiennent des composés à point d'ébullition supérieur à 370°C, on pourra avantageusement les séparer pour, de préférence, les recycler vers l'étape d'hydrogénération et/ou l'étape d'hydrocraquage. Au lieu de couper à 370 °C, on pourra couper plus bas, à 350°C par exemple, selon la demande du raffineur.

- 10 La présente invention permet d'obtenir des coupes gazoles dont l'indice de cétane, et éventuellement la teneur en composés aromatiques, sont améliorés de telle façon que ces coupes pourront atteindre les spécifications actuelles et futures. Ces coupes gazole sont directement commercialisables.
- 15 La présente invention permet de valoriser au maximum tous les produits contenus dans la coupe de pétrole traitée. Le rendement en produits valorisables est proche de 99 % par rapport à la quantité d'hydrocarbures ; contrairement aux autres procédés classiques, il n'y a pas de déchets liquides ou solides à incinérer.
- 20 Les charges gazoles à traiter sont, de préférence, des gazoles légers, comme par exemple des gazoles de distillation directe, des gazoles de craquage catalytiques fluide (initiales anglo-saxonnes FCC pour Fluid Catalytic Cracking) ou (LCO). Elles présentent généralement un point d'ébullition initial d'au moins 180 °C et final d'au plus 370 °C. Plus largement, l'invention est applicable aux coupes gazoles à point d'ébullition initial 25 d'au moins 150°C dont au moins 80% pds bout à au plus 370°C, et avantageusement au moins 90 % pds bout à au plus 370 °C. La composition pondérale de ces charges par familles d'hydrocarbures est variable selon les intervalles. Dans une composition typique habituellement rencontrée, les teneurs (pds) en paraffines sont comprises entre 5,0 et 30,0%, en naphtènes entre 5,0 et 40,0 % et en composés aromatiques entre 40,0 30 et 80,0%. Des charges moins aromatiques peuvent être également traitées ayant moins de 40 % d'aromatiques et généralement de 20 % à moins de 40 % d'aromatiques, les teneurs en naphtènes pouvant aller jusqu'à 60 %.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Pour les exemples présentés ci-dessous, le catalyseur utilisé dans l'étape d'hydrogénéation possède les caractéristiques suivantes : teneur en nickel sous forme d'oxydes de 3%, une teneur en molybdène sous forme d'oxydes de 16,5% et 6% de pentoxyde de phosphore sur alumine. Pour réaliser l'hydrocraquage, on utilise 5 avantageusement un catalyseur dont le support est de l'alumine. Ce catalyseur contient en poids 12% de molybdène, 4% de nickel sous forme d'oxydes et 10% de zéolithe Y, ce catalyseur est décrit dans l'exemple 2 du brevet US 5525209.

Ces catalyseurs sont sulfurés par un mélange n-hexane/DMDS + aniline jusqu'à 320 °C.

Après 3 000 heures de fonctionnement en continu, aucune désactivation des 10 catalyseurs tels que décrit dans l'exemple n'a été observée.

Exemple 1:

La charge est traitée dans une unité pilote comportant deux réacteurs en série, dans les conditions suivantes : la vitesse spatiale dans les deux réacteurs est de 0,29 volume de 15 charge liquide par volume de catalyseur et par heure, la température d'entrée dans le premier réacteur est de 380°C pour l'hydrogénéation et elle est de 390°C pour l'hydrocraquage, la pression dans les deux réacteurs est de 14 MPa. Dans chaque réacteur, le recyclage d'hydrogène est de 2000 Nm³ par m³ de charge. Les caractéristiques de la charge et du produit 190°C+ obtenu après chaque étape sont 20 consignées dans le tableau 1, après l'étape d'hydrocraquage et après distillation.

tableau 1

Caractéristiques	Charge	Produit 190°C+ après hydrocraquage
Densité à 15°C	0,947	0,831
Point d'écoulement °C	3	-7
Cétane moteur	32	56
Azote total (en poids) ppm	1290	<1
Soufre (en poids) ppm	19700	<1
Paraffines % (en poids)	15	30
Naphtènes % (en poids)	17,3	69
Composés aromatiques % (en poids)	67,7	1
Consommation en H ₂ % (en poids)		4,22
T95 °C	397	353

Exemple 2 :

La charge a été traitée dans une unité pilote comportant deux réacteurs en série, dans les conditions suivantes, la vitesse spatiale dans les deux réacteurs est de 0,25 volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure, la température d'entrée dans le premier réacteur est de 385°C pour l'hydrogénéation et dans le deuxième réacteur, elle est de 375°C pour l'hydrocraquage, la pression dans les deux réacteurs est de 14 MPa. Dans chaque réacteur, le recyclage d'hydrogène est de 2000 Nm³ par m³ de charge. Les caractéristiques des charges et des produits obtenus après chaque étape sont consignées dans le tableau 2.

tableau 2

Caractéristiques	Charge	Produit après hydrocraquage
Densité à 15°C	0,951	0,827
Point d'écoulement °C	-36	-45
Cétane moteur	18	53
Azote total (en poids) ppm	826	<1
Soufre (en poids) ppm	17600	<1

15 Exemple 3 :

La charge a été traitée dans une unité pilote comportant les deux réacteurs en série dans l'exemple 1, dans les conditions suivantes, la vitesse spatiale dans les deux réacteurs est de 0,25 volume de charge liquide par volume de catalyseur et par heure, la température d'entrée dans le premier réacteur est de 360°C pour l'hydrogénéation et dans le deuxième réacteur, elle est de 367°C pour l'hydrocraquage, la pression dans les deux réacteurs est de 14 MPa. Dans chaque réacteur, le recyclage d'hydrogène est de 2000 Nm³ par m³ de charge. Les caractéristiques des charges et des produits obtenus après chaque étape sont consignées dans le tableau 3.

tableau 3

Caractéristiques	Charge	Produit après hydrogénéation	Produit 150°C+ après hydrocraquage
Densité à 15°C	0,951	0,874	0,835
Cétane moteur	18	33	44
Azote total (en poids) ppm	830	< 1	< 1
Soufre (en poids) ppm	17600	< 30	< 30
Paraffines % (en poids)	11	8	11
Naphtènes % (en poids)	10	87	85
Composés Aromatiques % (en poids)	79	5	4
Consommation en H ₂ % (en poids)		3,26	4,73
Point 95 % TBP °C	378	342	322

On constate que, en opérant selon le procédé de l'invention (exemples 1 et 2), avec des charges dont la teneur en composés aromatiques est importante, on obtient un produit final qui présente les caractéristiques suivantes : un indice de cétane élevé, des teneurs faibles en composés aromatiques notamment en di et poly aromatiques, en soufre, en azote, un point d'écoulement bas et un point 95 % faible. La coupe gazole obtenue par ce procédé est de très bonne qualité, elle respecte les spécifications, même les plus draconiennes, imposées par les différents états.

Cet exemple 3 montre l'apport de l'étape de l'hydrocraquage vis à vis de la qualité des produits, les gains obtenus sur le seul catalyseur d'hydrocraquage sont de 39/1000e en densité, 22°C en point 95 % et 11 points en cétane.

Ce procédé d'amélioration de l'indice de cétane en deux étapes permet l'obtention d'une coupe gazole à haut indice de cétane. Ainsi, selon que l'on veut rentrer dans les spécifications en composés aromatiques d'un pays donné, on peut plus ou moins hydrogénier la coupe de base, mais dans tous les cas, on effectuera une économie d'hydrogène par rapport aux procédés classiques d'amélioration des coupes gazoles.

L'invention présente deux avantages majeurs : elle permet une économie d'hydrogène puisqu'on effectue une hydrogénéation moins poussée pour obtenir un même indice de cétane; elle permet aussi la constitution d'une réserve de composés aromatiques que

- l'on peut encore, au besoin, hydrogénier dans une étape ultérieure d'hydrogénéation, ce qui se traduit par un potentiel d'augmentation de l'indice de cétane. Ce dernier cas concerne plus particulièrement les coupes gazoles de départ à teneurs en aromatiques élevées (40-80 % pds). L'étape d'hydrogénéation est réalisée avec tout catalyseur 5 d'hydrogénéation connu, et en particulier ceux contenant au moins un métal noble déposé sur un support amorphe d'oxyde réfractaire (alumine par exemple). Un catalyseur préféré contient au moins un métal noble (platine préféré), au moins un halogène (et de préférence 2 halogènes : chlore et fluor) et une matrice (alumine préférée). L'étape d'hydrogénéation peut être réalisée sur l'effluent total sortant de l'étape d'hydrocraquage, 10 une séparation des composés 150- (ou de préférence 180-) ayant alors lieu après cette hydrogénéation. L'étape d'hydrogénéation peut également être réalisée sur la coupe 150+ (ou 180+ selon le fractionnement choisi), éventuellement suivie d'une séparation des composés 150- (ou 180-).
- 15 La limite imposée par les procédés classiques d'hydrogénéation poussée est fixée par la teneur en composés aromatiques. Une fois ces composés aromatiques tous hydrogénés, on ne peut plus espérer augmenter l'indice de cétane, par contre en associant un hydrocraquage à l'hydrogénéation, on peut encore augmenter l'indice de cétane en augmentant la teneur en paraffines de la coupe. Dans le cas des coupes 20 gazoles à faibles teneurs en aromatiques (20 à moins de 40 %), l'association selon l'invention d'étapes d'hydrogénéation puis d'hydrocraquage permet d'obtenir un indice de cétane élevé, ce qui n'aurait pas pu être obtenu par l'hydrogénéation poussée utilisée dans l'art antérieur. Ainsi, l'enchaînement de procédés que nous proposons ici permet de dépasser la limite imposée par les procédés d'hydrogénéation poussée et d'augmenter 25 l'indice de cétane au-delà de toute spécification.

Avec le procédé selon l'invention, des carburants ayant des teneurs en soufre inférieures à 500 ppm, et même des teneurs inférieures à 50 ppm ou encore inférieures à 10 ppm sont obtenus. Dans le même temps, les indices de cétane restent d'au moins 30 49 ou d'au moins 50. La teneur en aromatiques est généralement d'au plus 20 % (5-20%) et celle en polyaromatiques abaissée au dessous de 1 %.

Par rapport à un procédé classique d'hydrogénéation poussée, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des gains plus importants sur les propriétés énumérées ci-

dessous. Le gain est la différence observée entre les valeurs de la propriété pour le produit et pour la coupe de départ.

- Densité à 15 °C : gain généralement autour de 100/1000e et plus
- S céthane (coupe 150+) : gain d'au moins 20 ou 25 pouvant aller jusqu'à + 35 ou plus contre environ 20 dans les procédés d'hydrogénéation
- point 95 % : gains allant de 25 à 60°C ou plus, au lieu de 10-20°C maximum pour l'hydrogénéation
- 10 Ces valeurs sont données à titre indicatif, elles ne constituent pas un minimum à obtenir ni un maximum qui est obtenu.

REVENDICATIONS

- 1- Procédé de conversion d'une coupe gazole en un carburant à haut indice de cétane, désaromatisé, désulfuré et possédant de bonnes qualités à froid comprenant les 5 étapes suivantes :
- a) au moins une première étape dite d'hydrogénéation dans laquelle on fait passer ladite coupe gazole, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support minéral amorphe, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB 10 de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40%, au moins un métal ou composé de métal non noble du groupe VIII de ladite classification périodique en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,01 à 30% et du phosphore ou au moins un composé de phosphore en 15 quantité exprimée en poids de pentoxyde de phosphore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 20 % et
- b) au moins une deuxième étape dite d'hydrocraquage dans laquelle on fait passer le produit hydrogéné issu de la première étape, en présence d'hydrogène, sur un catalyseur comprenant un support minéral en partie zéolithique, au moins un métal ou composé de métal du groupe VIB de la classification périodique des éléments en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini d'environ 0,5 à 40% et au moins un métal non noble ou composé de métal non noble du groupe VIII en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du 20 catalyseur fini d'environ 0,01 à 20%, l'effluent issu de l'étape d'hydrocraquage étant soumis à une séparation des composés légers.
- 2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la coupe gazole a un point d'ébullition initial d'au moins 150°C. et 80 % au moins bout à au plus 370°C.
- 30 3- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la coupe gazole a un point d'ébullition compris entre 180-370°C.

- 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la coupe gazole a une teneur en aromatiques comprise entre 40-80 % pds.
- 5 5- Procédé selon l'une des revendications 1-3, dans lequel coupe gazole a une teneur en aromatiques d'au moins 20% pds et inférieure à 40 % pds.
- 10 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le métal du groupe VIB du catalyseur de l'étape a) est choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et le métal du groupe VIII du catalyseur de l'étape a) est choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.
- 15 7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le métal du groupe VIB du catalyseur de l'étape b) est choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène et le métal du groupe VIII du catalyseur de l'étape b) est choisi dans le groupe formé par le nickel, le cobalt et le fer.
- 20 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les produits issus de l'étape a) d'hydrogénéation sont soumis à un traitement choisi dans le groupe formé par les séparations gaz-liquide et les distillations, l'étape b) d'hydrocraquage étant effectuée sur la phase liquide ainsi obtenue.
- 25 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les conditions opératoires des étapes a) et b) comprennent une température d'environ 250 °C à environ 450 °C, une pression totale d'environ 0,5 à 20 MPa et une vitesse spatiale horaire globale de charge liquide d'environ 0,1 à environ 30 h⁻¹.
- 10- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le molybdène et le tungstène en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini comprise entre 2 et 30% et un métal ou un composé de métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le fer et le cobalt en une quantité exprimée en poids de métal par rapport au poids du catalyseur fini comprise entre 0,1 à 10%.

11- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend du bore ou au moins un composé de bore.

12- Procédé selon la revendication 11 dans lequel le catalyseur de l'étape a) comprend
5 du bore ou au moins un composé de bore en une quantité exprimée en poids de trioxyde de bore par rapport au poids du support d'environ 0,001 à 10 %.

13- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'effluent issu de l'hydrocraquage est soumis à une étape d'hydrogénéation.

10

14- Carburant obtenu selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No	PCT/FR 99/00817
---------------------	-----------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 600 669 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 31 December 1987 see the whole document ---	1-14
A	US 4 415 436 A (ANGEVINE PHILIP J) 15 November 1983 see the whole document ---	1-14
A	US 5 143 595 A (THOMAS JUERGEN ET AL) 1 September 1992 see the whole document ----	1-14

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 1999

Date of mailing of the international search report

09/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No

PCT/FR 99/00817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2600669	A	31-12-1987	NONE		
US 4415436	A	15-11-1983	NONE		
US 5143595	A	01-09-1992	DE 4003175 A DE 59101172 D EP 0441195 A ES 2050462 T JP 5001290 A	08-08-1991 21-04-1994 14-08-1991 16-05-1994 08-01-1993	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Ref. Internationale No
PCT/FR 99/00817

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C10G65/12

Saisir la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 600 669 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 31 décembre 1987 voir le document en entier ---	1-14
A	US 4 415 436 A (ANGEVINE PHILIP J) 15 novembre 1983 voir le document en entier ---	1-14
A	US 5 143 595 A (THOMAS JUERGEN ET AL) 1 septembre 1992 voir le document en entier -----	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant éclairer un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de publication

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

FR 2600669 A 31-12-1987

AUCUN

US 4415436 A 15-11-1983

AUCUN

US 5143595 A 01-09-1992

DE	4003175 A	08-08-1991
DE	59101172 D	21-04-1994
EP	0441195 A	14-08-1991
ES	2050462 T	16-05-1994
JP	5001290 A	08-01-1993